

明 細 書

ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターンの形成方法に関する。
- 本願は、2003年9月18日に出願された特願2003-326146、2003年9月24日に出願された特願2003-331606、及び2004年4月14日に出願された特願2004-119494に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザ(248nm)が導入され、さらに、ArFエキシマレーザ(193nm)が導入され始めている。
- [0003] 微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たすレジスト材料の1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を有機溶剤に溶解した化学増幅型レジスト組成物が知られている。
- KrFエキシマレーザを用いて露光する方法に好適なレジスト材料として提案されている化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、一般に、ベース樹脂として、ポリヒドロキシスチレン系樹脂の水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護したものが用いられている(例えば、特許文献1参照)。
- また、その酸解離性溶解抑制基としては、1-エトキシエチル基に代表される鎖状エーテル基又はテトラヒドロピラニル基に代表される環状エーテル基等のいわゆるアセタール基、tert-ブチル基に代表される第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基に代表される第3級アルコキシカルボニル基等が主に用いられている。
- [0004] 一方、レジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、レジスト材料のもつ解像度の限界を超える技術の研究・開発が行われている。

そのような微細化技術の1つとして、最近、通常のリソグラフィー技術によりレジストパターンを形成した後、該レジストパターンに熱処理を行い、パターンサイズを微細化するサーマルフロープロセスが提案されている(例えば、特許文献2, 3参照)。

サーマルフローは、ホトリソグラフィー技術により一旦レジストパターンを形成した後、レジストを加熱し、軟化させ、パターンの隙間方向にフローさせることにより、レジストパターンのパターンサイズ、つまり、レジストが形成されていない部分のサイズ(ホールパターンの孔径やラインアンドスペース(L&S)パターンのスペース幅など)を小さくする方法である。

特許文献1:特開平4-211258号公報

特許文献2:特開2000-188250号公報

特許文献3:特開2000-356850号公報

[0005] 近年、微細化の速度がますます加速するなかで、レジスト材料にはさらなる解像性の向上が求められている。

しかし、上述したような従来のポリヒドロキシスチレン系樹脂は、十分な解像性を有しているとはいえない。また、レジストパターンの断面形状において、例えばレジストパターン側壁の垂直性が悪かったり、ラインアンドスペース(L&S)パターン等のレジストパターンのトップ部の形状が丸みをおびるなど、矩形性がよくないという問題がある。このような矩形性の問題は、特に、現像後の加熱によりレジストをフローさせるサーマルフロープロセスにおいて重要となる。

[0006] また、本発明者等は、種種の材料を用いて解像性の向上について検討したところ次のことを見いだした。ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位と、アルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位とを有する共重合体の水酸基の一部が酸解離性溶解抑制基で保護された共重合体をレジスト材料の樹脂成分として用いる場合に、その酸解離性溶解抑制基による保護率をあげると解像性が向上する。しかしながら、この保護率をあげると現像残渣等の現像欠陥が生じる傾向がある。現像欠陥が生じると半導体素子の製造において重大な問題となり、不都合である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] よって本発明の課題は、高解像性で、矩形性の良好なレジストパターンが得られるポジ型レジスト組成物、及び解像性を維持しつつ現像欠陥が生じにくいポジ型レジスト組成物、並びに該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 前記課題を解決する本発明の第1の態様 (aspect) は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含むポジ型レジスト組成物において、
- 前記樹脂成分 (A) が、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位 (a1)、およびアルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位 (a2) を含み、前記構成単位 (a1) の水酸基および前記構成単位 (a2) のアルコール性水酸基のうちの一部が前記酸解離性溶解抑制基で保護された共重合体 (A1) であり、
- 前記酸発生剤成分 (B) が、ジアゾメタン系酸発生剤とオニウム塩系酸発生剤とを含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物である。
- [0009] 前記課題を解決するための、本発明の第2の態様 (aspect) は、
- 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含むポジ型レジスト組成物において、
- 前記樹脂成分 (A) が、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位 (a1)、およびアルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位 (a2) を含み、前記構成単位 (a1) の水酸基および前記構成単位 (a2) のアルコール性水酸基のうちの一部が前記酸解離性溶解抑制基で保護された共重合体 (A1) であり、
- さらに、(C) 少なくとも一つの酸解離性溶解抑制基を有し (B) 成分から発生した酸の作用により該溶解抑制基が解離し有機カルボン酸を発生し得る化合物を含むこと

を特徴とするポジ型レジスト組成物である。

- [0010] 前記課題を解決する本発明の第3の態様(aspect)は、基板上に、前記ポジ型レジスト組成物を用いてポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、現像処理を施してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

本発明の第4の態様(aspect)は、基板上に、本発明の第2の態様(aspect)のポジ型レジスト組成物を用いてポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、現像処理を施してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

- [0011] なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの総称である。「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

発明の効果

- [0012] 本発明の第1の態様(aspect)により、高解像性で、矩形性の良好なレジストパターンが得られるポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法が提供される。
- [0013] 本発明の第2の態様(aspect)により、解像性を維持しつつ現像欠陥、特に現像残渣を生じにくいポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

《ポジ型レジスト組成物》

[ポジ型レジスト組成物具体例(embodiment) 1(本発明の第1の態様(aspect)におけるポジ型レジスト組成物]

本発明の第1の態様のポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)(以下、(A)成分という)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という)を含む。

(A)成分においては、露光により(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成において、マスクパターンを介して露光すると又は露光に加えて露光後加熱すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性をのまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

[0015] <(A)成分>

本発明において、(A)成分は、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位(a1)と、アルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位(a2)を必須の構成単位として有し、第1の構成単位(a1)の水酸基および第2の構成単位(a2)のアルコール性水酸基のうちの一部が酸解離性溶解抑制基で保護された共重合体(以下、共重合体(A1)という)である。

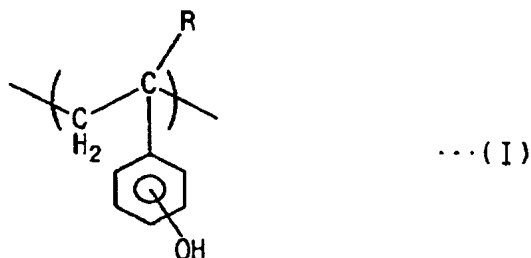
この共重合体(A1)は、第1の構成単位(a1)および第2の構成単位(a2)のほかに、さらにスチレンから誘導される第3の構成単位(a3)を有していてもよい。

[0016] [第1の構成単位(a1)]

構成単位(a1)は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位であり、下記一般式(I)で表される。即ち、ここでのヒドロキシスチレンとは、文字どおりのヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレンの両方を意味する。

下記一般式(I)で表される構成単位(a1)において、水酸基の位置は、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が好ましい。

[0017] [化1]



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[0018] [第2の構成単位(a2)]

構成単位(a2)は、アルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

共重合体(A1)は、構成単位(a2)を有することにより、従来の、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂(以下、「PHS樹脂」ということがある)よりも、アルカリ現像液に対する溶解性が低くなっている。

すなわち、従来のPHS樹脂は、酸解離性溶解抑制基で保護した単位以外は全て、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(以下「ヒドロキシスチレン単位」ということがある。)であった。ヒドロキシスチレン単位の水酸基は、フェノール性水酸基である。一方、共重合体(A1)は、ヒドロキシスチレン単位に代えて、フェノール性水酸基よりもアルカリ溶解性に劣るアルコール性水酸基をベース樹脂側鎖中の一部に導入する構成単位(構成単位(a2))を有している。そのため、共重合体(A1)のアルカリ現像液に対する溶解性が、PHS樹脂に比べて小さくなっている。これにより、保護率を低くしディフェクトを低減できるとともに解像性が向上できる。

[0019] したがって、本発明における構成単位(a2)は、そのような作用を有する限り、アルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位であれば、限定されるものではないが、高解像性、対ドライエッチング性に優れることから、アルコール性水酸基を有する脂肪族多環式基含有(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

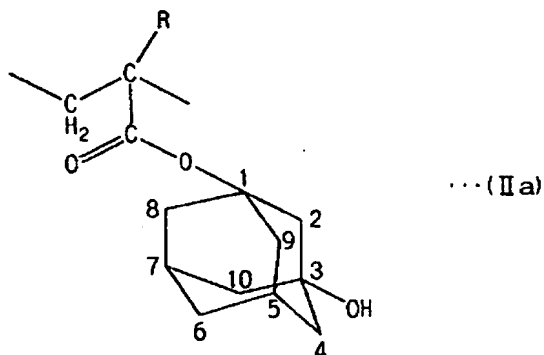
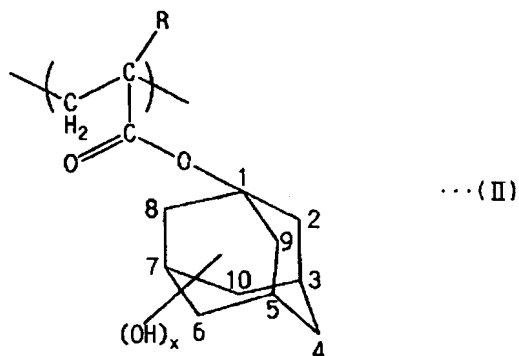
上記アルコール性水酸基を有する脂肪族多環式基を構成する多環式基としては、ビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、ArFレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

[0020] 構成単位(a2)としては、特に、下記一般式(II)で表される、少なくとも1つのアルコ

ール性水酸基を有するアダマンチル基含有(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を好適に用いることができる。

下記一般式(II)で表される構成単位(a2)の中で最も好ましいのは下記一般式(IIa)で表される構成単位である。

[0021] [化2]



(式中、Rは水素原子又はメチル基、xは1～3の整数である。)

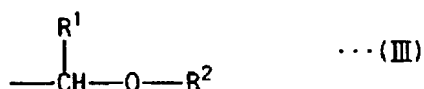
[0022] [酸解離性溶解抑制基]

共重合体(A1)においては、第1の構成単位(a1)の水酸基と第2の構成単位(a2)のアルコール性水酸基のうち、一部の水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されている必要がある。

前記酸解離性溶解抑制基としては、従来の化学増幅型のKrF用ポジ型レジスト組成物およびArF用ポジ型レジスト組成物における、酸解離性溶解抑制基として提案されているものを適宜用いることができ、例えば、tert-ブチル基、tert-アミル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-

-エチルシクロヘキシル基等の鎖状又は環状の第3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等の環状エーテル基、又は下記一般式(III)で表される、1位が炭素数1〜8の鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基で置換された1-低級アルコキシアルキル基等を用いることができる。この中でも、特に一般式(III)で表される1-低級アルコキシアルキル基が好ましい。それらの具体例としては、1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基のような鎖状又は分岐状アルコキシアルキル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基のような環状アルコキシアルキル基が挙げられ、それらの中でも特に、解像性能に優れることから、1-エトキシエチル基が好ましい。

[0023] [化3]



(式中、 R^1 は炭素数1〜4のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数1〜8の鎖状又は分岐状のアルキル基、または炭素数5〜7のシクロアルキル基を表す。)

[0024] 本発明において、共重合体(A1)における水酸基の保護割合は、構成単位(a1)の水酸基と構成単位(a2)のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下の範囲であることが好ましく、15モル%以上20モル%以下であることがより好ましい。

水酸基の保護割合を上記範囲の上限以下とすることにより、現像後のレジストパターンの矩形性が良好なものとなる。また、現像後のレジストパターンのパターン欠陥(現像欠陥)を効果的に防止することができる。一方、水酸基の保護割合を上記範囲の下限以上とすることにより、良好な解像性能が得られる。

[0025] 共重合体(A1)において、酸解離性溶解抑制基で保護されている水酸基は、構成単位(a1)の水酸基であっても、構成単位(a2)のアルコール性水酸基であってもよく、特に限定されないが、構成単位(a1)の水酸基(ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基)のみ、又は構成単位(a1)の水酸基および構成単位(a2)のアルコール性水酸基の両方が、酸解離性溶解抑制基で保護されていることが好ましい。また、酸解離性溶解抑制基にも依存するが、構成単位(a1)の水酸基および構成単位(a2)のアルコール性水酸基の両方が酸解離性溶解抑制基で保護されていることがより好まし

い。

[0026] 共重合体(A1)において、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の共重合体の構成単位(a1)と前記構成単位(a2)とのモル比は85:15〜70:30の範囲内であることが好ましく、より好ましい範囲は82:18〜78:22である。

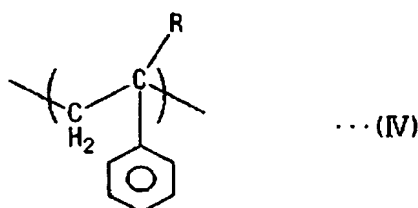
構成単位(a2)が上記の範囲より多いと、現像液に対する溶解性が不足し、他方、少ないと、構成単位(a2)を用いたことによる効果が十分に得られない。

[0027] また、共重合体(A1)において、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の共重合体の構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計が、共重合体(A1)を構成する全構成単位の合計の90モル%以上であることが好ましい。90モル%より少ないと、解像性が劣化する傾向がある。構成単位(a1)と構成単位(a2)との合計は、より好ましくは95モル%以上であり、100モル%でもよい。

[0028] [第3の構成単位(a3)]

構成単位(a3)は、スチレンから誘導される構成単位であり、下記一般式(IV)で表される。即ち、ここでのスチレンとは、文字どおりのスチレンと α -メチルスチレンの両方を意味する。

[0029] [化4]



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[0030] 本発明において、構成単位(a3)は必須ではないが、これを含有させると、焦点深度が向上する、耐ドライエッチング性が向上するなどの利点が得られる。

構成単位(a3)を有する場合、共重合体(A1)中の構成単位(a3)の割合は、共重合体(A1)を構成する全構成単位の合計の0.5〜10モル%であることが好ましく、より好ましくは2〜5モル%である。構成単位(a3)が上記範囲より多いと、現像液に対する溶解性が劣化する傾向にある。

[0031] 共重合体(A1)において、水酸基の一部が酸解離性溶解抑制基で保護される前の

共重合体の質量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算、以下同様)は、2000以上8500以下であることが好ましく、より好ましくは4500以上8500以下である。該質量平均分子量が8500以下であると、得られるレジストパターンの矩形性が向上する。また、マイクロブリッジの発生を防止することができる。また、該質量平均分子量が2000以上であると耐エッチング性や耐熱性が良好である。

ここでのマイクロブリッジとは、現像欠陥の一種であり、例えばラインアンドスペースパターンにおいて、隣接するレジストパターンの表面に近い部分どうしがレジストでつながれて橋かけ状態になった欠陥をいう。マイクロブリッジは、質量平均分子量が高いほど、また露光後加熱(PEB)の温度が高いほど発生しやすい。

[0032] また、共重合体(A1)の、水酸基の一部が酸解離性溶解抑制基で保護される前における分散度(M_w/M_n 比)は、分散度が小さい単分散であると、解像性に優れ好ましい。

具体的には、2.0以下、好ましくは1.5以下である。

[0033] 共重合体(A1)は、例えば、水酸基が保護されていない、構成単位(a1)に相当するモノマーと、水酸基が保護されていない、構成単位(a2)に相当するモノマーとを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合法等の常法により共重合させた後、構成単位(a1)および/または構成単位(a2)の水酸基を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法により製造することができる。

または、構成単位(a1)の水酸基が予め酸解離性溶解抑制基で保護された構成単位に相当するモノマーを調製し、このモノマーと構成単位(a2)に相当するモノマーとを常法により共重合させた後、加水分解により、酸解離性溶解抑制基で保護された水酸基の一部を水酸基に変え、さらに必要であれば構成単位(a2)の水酸基を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法によっても製造することができる。

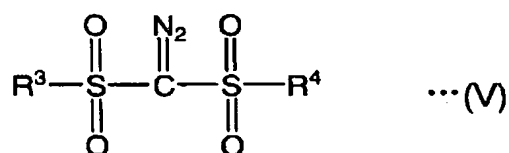
[0034] 本発明のポジ型レジスト組成物における共重合体(A1)、すなわち(A)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚に応じて調整すればよい。

[0035] < (B) 成分 >

本発明において、(B)成分としては、少なくとも1種のジアゾメタン系酸発生剤と、少なくとも1種のオニウム塩系酸発生剤の両方が用いられる。上記(A)成分と、この酸発生剤の混合物とを組み合わせる用いることにより、高解像性の、矩形性の良好なレジストパターンが形成できる。

[0036] ジアゾメタン系PAGとしては、従来公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができ、中でも、透明性、適度な酸の強度、およびアルカリ溶解性などの点から、例えば、下記一般式(V)で表されるビス炭化水素スルホニルジアゾメタン等が好ましく用いられる。

[0037] [化5]



[0038] 式(V)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素数3〜8、好ましくは4〜7の分岐状又は環状のアルキル基又はアリール基を表す。 R^3 及び R^4 として、より具体的には、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等を例示することができる。これらの中でも、シクロヘキシル基は、得られるレジストパターンの矩形性がさらに改善され、また、解像性も向上するため好ましい。この理由としては、シクロヘキシル基が嵩高い基であるため、発生した酸がレジスト中を拡散しにくいことが考えられる。

[0039] ビス炭化水素スルホニルジアゾメタンの具体例としては、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルスルホニル)ジアゾメタンなどの炭素数1〜4の直鎖状または分岐状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン;ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンなどの炭素数5〜6の環状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン;ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホ

ニル)ジアゾメタンなどのアリール基を有するビスアリールスルホニルジアゾメタン等を挙げることができる。これらの中でも、特に、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンは、矩形性の改善効果が高く、高解像性のレジストパターンが得られる点から、好ましい。

これらの(B)成分は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

[0040] オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。これらのオニウム塩系酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] (B)成分は、ジアゾメタン系酸発生剤が主成分であることが好ましい。ここで、「ジアゾメタン系酸発生剤が主成分である」とは、(B)成分中、ジアゾメタン系酸発生剤の配合量が最も多いことを意味する。

(B)成分中、ジアゾメタン系酸発生剤の配合量は、40〜95質量%が好ましく、50〜90質量%がより好ましく、55〜90質量%がさらに好ましく、最も好ましくは80〜90質量%である。

一方、(B)成分中、オニウム塩系酸発生剤の配合量は、5〜60質量%が好ましく、10〜50質量%がより好ましく、10〜45質量%がさらに好ましく、最も好ましくは10〜20質量%である。

[0042] 本発明においては、(B)成分として、ジアゾメタン系酸発生剤およびオニウム塩系酸発生剤以外に、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のもの

中から任意のものを適宜選択して配合することができるが、本発明の効果のためには、(B)成分中、ジアゾメタン系酸発生剤およびオニウム塩系酸発生剤の合計量が80質量%以上であることが好ましく、100質量%であつてもよい。

[0043] (B)成分の使用量は、(A)成分100質量部に対し、1〜20質量部、好ましくは2〜10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われず、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

[0044] <含窒素有機化合物(D)>

本発明のポジ型レジスト組成物には、矩形性等のレジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D) (以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分に対して、通常0.01〜5.0質量%の範囲で用いられる。

[0045] <架橋剤(E)>

本発明のポジ型レジスト組成物を、後述のサーマルフロー処理を含む工程に使用する場合、本発明のポジ型レジスト組成物は、さらに架橋剤(E) (以下、(E)成分という)を含有してもよい。

(E)成分は、加熱により(A)成分と反応して架橋を形成する成分である。(E)成分を配合することにより、サーマルフロー処理を施した際の、レジストパターンの矩形性がさらに向上する。

(E)成分としては、サーマルフロー処理に好適な化学増幅型レジスト組成物における架橋剤成分として知られているものを適宜使用することができる。

具体的には、(E)成分として、少なくとも2個の架橋性のビニルエーテル基を有する化合物を用いることができ、アルキレングリコールやジアルキレングリコール、トリアルキレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールや、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ペンタグリコールなどの多価アルコールの少なくとも2個の水酸基をビニルエーテル基で置換した化合物を用いることができる。好ましい(E)成分の具体例としては、シクロヘキシルジメタノールジビニルエーテルが挙げられる。

(E)成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(E)成分を用いる場合、(E)成分は、(A)成分に対して、通常0.1〜25質量%、好ましくは1〜15質量%の範囲で用いられる。

[0046] <その他の任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。これらの中でも、溶解抑制剤を配合すると、さらに解像性や矩形性が向上するので好ましい。

[0047] <有機溶剤>

本発明のポジ型レジスト組成物は、必須成分である(A)成分及び(B)成分、又は(A)成分、(B)成分及び(C)成分並びに必要なに応じて配合される(D)成分、(E)成分、その他の任意成分を、有機溶剤に溶解させて製造することができる。

有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

有機溶剤の例としては、次のものをあげることができる。ケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなど；多価アルコール類及びその誘導体、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレ

ングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなど；環式エーテル類、例えば、ジオキサンなど；エステル類、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなど。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

- [0048] 特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)、γ-ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラク톤を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。ELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が6:4〜4:6であると好ましい。

PGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比が8:2〜2:8、好ましくは8:2〜5:5であると好ましい。

有機溶剤の使用量は特に限定しないが、一般的には、固形分濃度にして、8〜25質量%、より好ましくは10〜20質量%である。

- [0049] [ポジ型レジスト組成物具体例2(本発明の第2の態様(aspect)におけるポジ型レジスト組成物)]

本発明のポジ型レジスト組成物具体例2は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)(以下、ポジ型レジスト組成物具体例1と同じく(A)成分という)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、ポジ型レジスト組成物具体例1と同じく(B)成分という)と、(C)少なくとも一つの酸解離性溶解抑制基を有し(B)成分から発生した酸の作用により該溶解抑制基が解離し有機カルボン酸を発生し得る化合物(以下、(C)成分という)とを含む。

(A)成分においては、露光により(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成において、マスクパターンを介して露光すると又

は露光に加えて露光後加熱すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

[0050] (A)成分、(D)成分、(E)成分、その他の成分及び有機溶剤に関しては上記ポジ型レジスト組成物具体例1について述べたことと同じことが言える。

[0051] <(B)成分>

上記ポジ型レジスト組成物具体例2において、(B)成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

中でもジアゾメタン系酸発生剤やオニウム塩類が好ましい。これらの具体例としては、上記ポジ型レジスト組成物具体例1において挙げたものをそのまま挙げるができる。

[0052] (B)成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B)成分の使用量は、(A)成分100質量部に対し、1〜20質量部、好ましくは2〜10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われず、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

[0053] <(C)成分>

(C)成分を配合することにより、解像性を維持しつつ、現像欠陥、特に現像残渣を抑制することができる。その結果、微細なレジストパターンを解像することができる。

(C)成分は、

例えば特開平6-287163号公報、特開平7-285918号公報、特開平8-193052号公報、特開平8-193054号、特開平8-193055号公報、特開平8-245515号公報および特開平9-77720号公報などこれまで多数提案されており、これらを使用することについては特に限定されるものではない。

酸解離性溶解抑制基はこれまで化学増幅型のポジレジストにおいて知られているものから任意に選択できるが、フェノール性水酸基を酸解離性溶解抑制基で保護す

る場合と、カルボキシル基を酸解離性溶解抑制基で保護する場合と2つに分けられる。

具体的には、このような酸解離性溶解抑制基としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基のような第3級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基のような第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基；tert-ブチル基、tert-アミル基などの第3級アルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状エーテル基；エトキシエチル基、メトキシプロピル基などのアルコキシアルキル基；1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロアルキル基などの1-低級アルキルモノシクロアルキル基、1-メチルアダマンチル基、1-エチルアダマンチル基などの1-低級アルキルポリシクロアルキル基などの1-アルキルシクロアルキル基が好ましいものとして挙げられる。

中でも、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、1-メチルシクロヘキシル基および1-エチルシクロヘキシル基が好ましい。

フェノール性水酸基の酸解離性溶解抑制基としては、上記した酸解離性溶解抑制基のうち、1-アルキルシクロアルキル基を除いたものが挙げられる。カルボキシル基の酸解離性溶解抑制基としては、上記した酸解離性溶解抑制基の内第3級アルキルオキシカルボニル基を除いたものが挙げられる。

但し、(C)成分は、(B)成分から発生した酸の作用により該溶解抑制基が解離し有機カルボン酸を発生し得ることが必要である。従って、カルボキシル基を持たないフェノール性化合物からそのフェノール性水酸基を上記溶解抑制基で保護して(C)成分とする場合、フェノール性水酸基の少なくとも一つは第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基のようなカルボン酸発生基を用いること必要である。

また、少なくとも一つのカルボキシル基を有する化合物からそのカルボキシル基を上記溶解抑制基で保護して(C)成分とする場合、上記溶解抑制基から任意に選択可能である。

[0054] より好ましい(C)成分は、高解像性、良好なレジストパターン形状を安価に得られる

ことから、(c-1)質量平均分子量が200〜1000、好ましくは600〜900のフェノール誘導体、あるいは(c-2)酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸誘導体単位を少なくとも2モル%有する重合体であって、かつその質量平均分子量が2000〜20000の範囲の重合体が挙げられる。

[0055] (c-1)成分としては、置換または未置換のベンゼン核を1〜6個、より好ましくは2〜4個を有するフェノール誘導体が好ましい。

(c-1)成分は、次の(i)、(ii)および(iii)に分けることができる。

(i)ビスフェノールA、トリスフェノール類のようなフェノール性化合物とプロモ酢酸tert-ブチルのようなハロゲン化脂肪酸の第3級アルキルエステルとをアルカリ触媒存在下脱ハロゲン化水素反応させることにより、フェノール性水酸基の水素原子を第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基で置換した化合物。なお、水酸基を複数個有する場合、第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基の他に他の酸解離性溶解抑制基で置換されていてもよい。

(ii)ビフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸のようなカルボキシル基含有化合物を酸解離性溶解抑制基で置換した化合物。

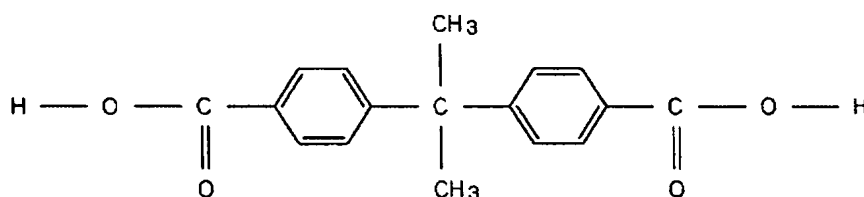
(iii)4, 4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸のようなカルボキシル基と水酸基をともに有する化合物のカルボキシル基または水酸基を前記酸解離性溶解抑制基で置換した化合物。なお、この場合、前記カルボニル基と水酸基は、異種の酸解離性溶解抑制基で置換されていてもよい。

[0056] (i)におけるフェノール性化合物は、非化学増幅型のポジ型レジストにおける感光性成分に用いるフェノール性化合物として、また該ポジ型レジストに配合する感度向上剤として既に多数のものが知られており、そのようなものから任意に用いることができる。例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメ

タン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の2, 3, 4核体などが挙げられる。

(ii)におけるカルボキシル基含有化合物としては、既に公知のカルボン酸化合物から任意に用いることができる。例えば、シクロヘキサカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、ビフェニルポリカルボン酸、ナフタレン(ジ)カルボン酸、ナフタレントリ酢酸、ベンゾイル安息香酸、アントラセンカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、1-ナフチル酢酸、下記式で表される化合物、

[0057] [化6]



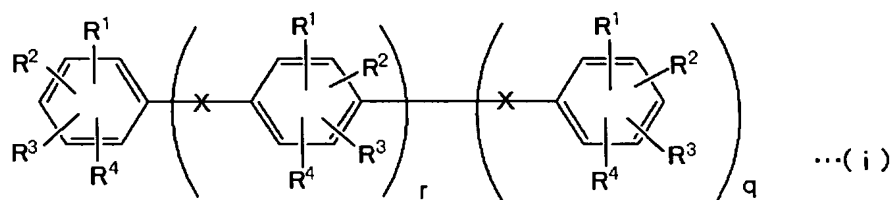
[0058] などが挙げられる。

(iii)におけるカルボキシル基と水酸基をともに有する化合物としては、公知の化合物から任意に選んで用いることができる。例えば、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン酸、4, 4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、などが挙げられる。

[0059] さらに好ましい(c-1)としては、(c-1-1)下記一般式(i)で表される化合物の少なくとも一つの水酸基またはカルボキシル基の水素原子を酸解離溶解抑制基で置換した化合物、(c-1-2)フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールおよびキシレノールから選ばれる少なくとも一つとホルムアルデヒドとの縮合物であって、その水酸基の水素原子の少なくとも一つをtert-ブチルオキシカルボニルアルキル基で置換した化合物に分けられる。

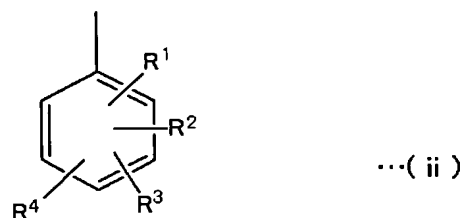
これらの(c-1-1)および(c-1-2)は、ポジ型レジスト組成物を高コントラストにし、レジストパターン形状および解像性を一層向上させるので好ましい。

[0060] [化7]



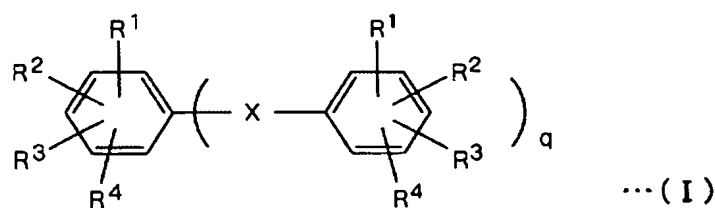
[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子、直鎖状、分岐状または環状の炭素数6以下のアルキル基、低級アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、カルボキシ基含有アルキル基であり、そのうち少なくとも一つは水酸基又はカルボキシ基であり、Xはそれぞれ独立して単結合、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-$ のいずれかであり、 R^5 は水素原子または低級アルキル基であり、 R^6 は水素原子、低級アルキル基、カルボキシ基、カルボキシ基含有アルキル基または次の一般式(ii)で表されるアリール基であり(なお、式(ii)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は前記定義に同じである)、 r は0または1~2の整数であり、 q は0または1であり、 q が0のとき括弧内の基は水素原子である。]

[0061] [化8]



[0062] さらに、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一つの水酸基またはカルボキシ基の水素原子を酸解離性溶解抑制基で置換した化合物が好ましい。

[0063] [化9]



[式中、 R^1 ～ R^4 及びXは上記と同じ意味である。]

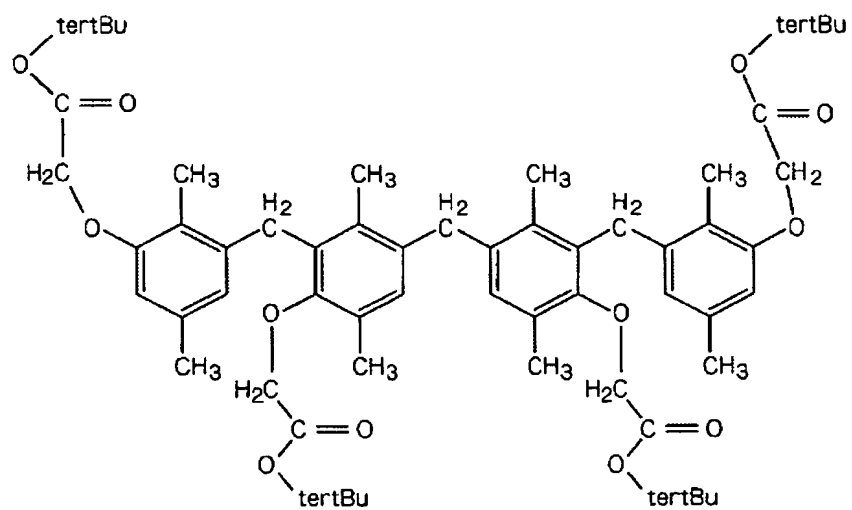
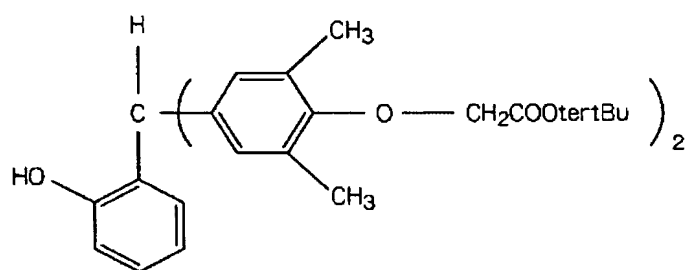
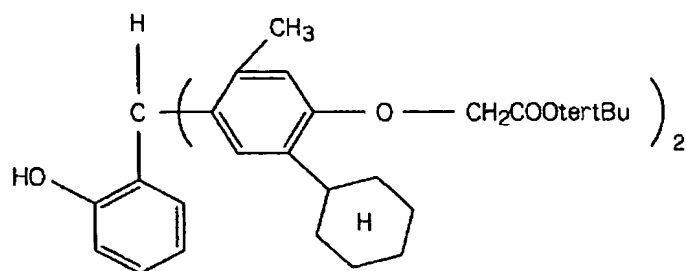
[0064] 上記 R^1 ～ R^6 における直鎖状、分岐状または環状の炭素数6以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

低級アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの炭素原子数1～5のアルコキシ基が挙げられる。

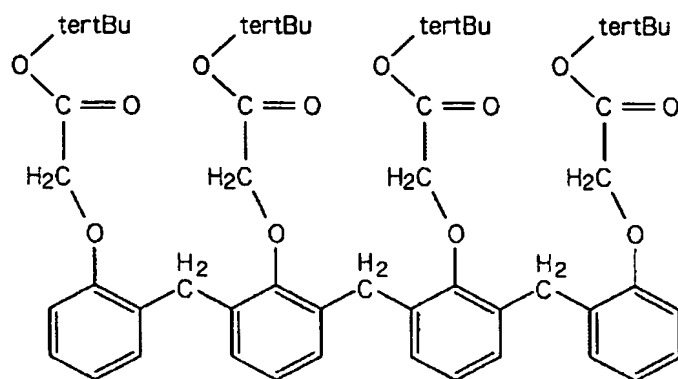
低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。カルボキシル基含有アルキル基とは、カルボキシル基が炭素数1～10のアルキレン基に結合したものであり、該アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、直鎖状または分岐状のプロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、ノニレン基などが挙げられる。

[0065] 本発明における(c-1)成分を具体的に挙げると次のような化合物が挙げられる。

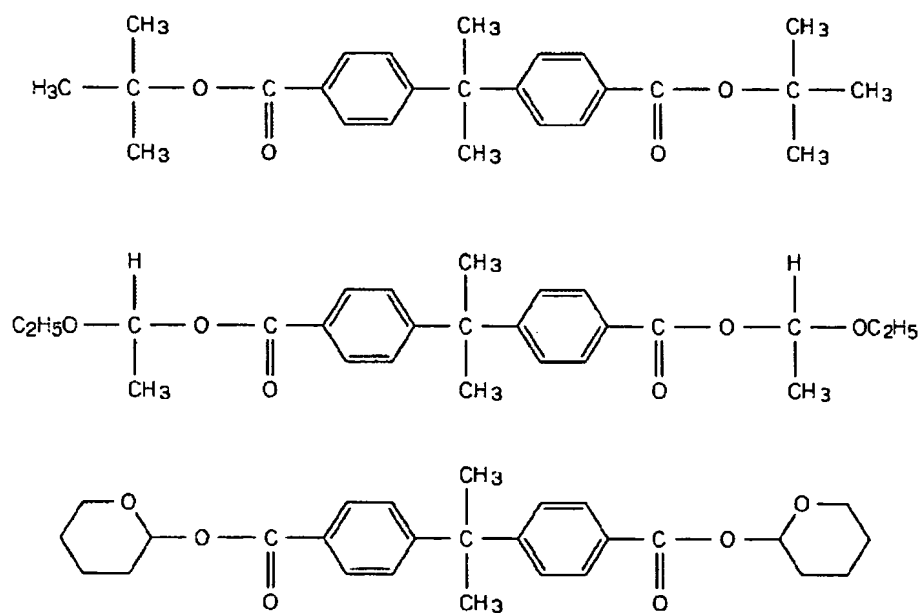
[0066] [化10]



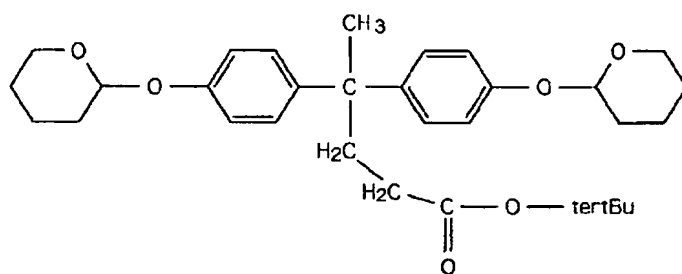
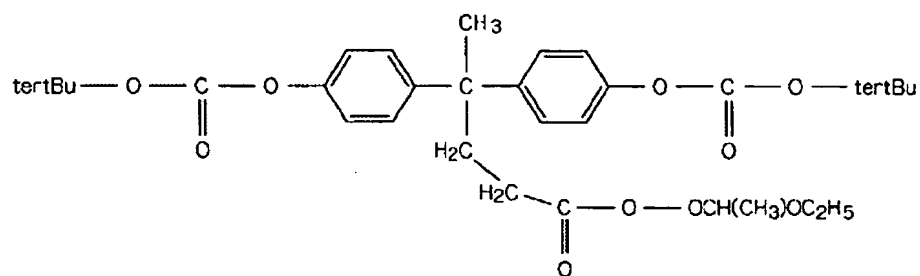
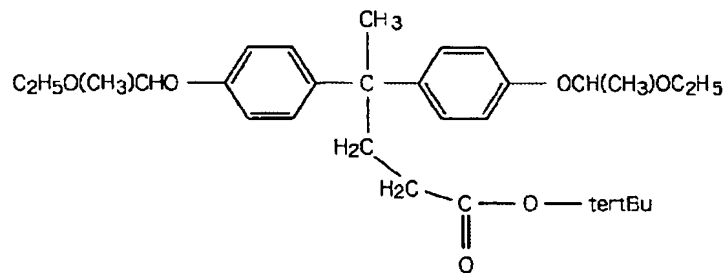
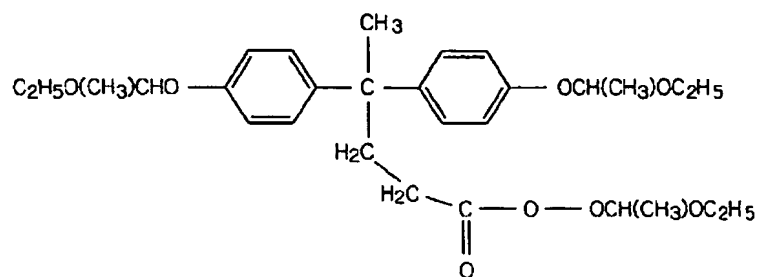
[0067] [化11]



[0068] [化12]

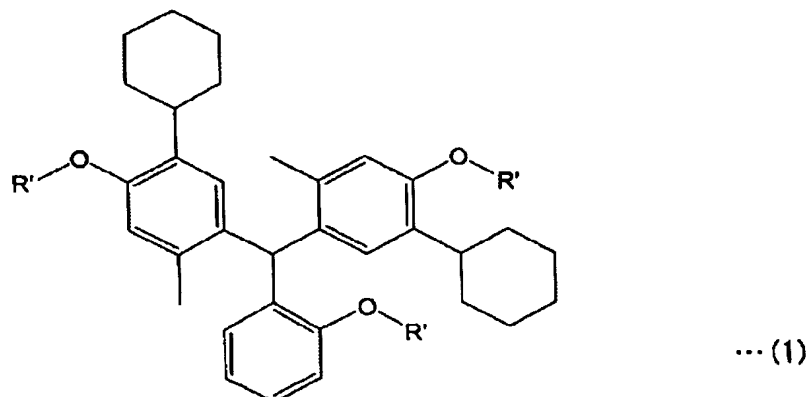


[0069] [化13]



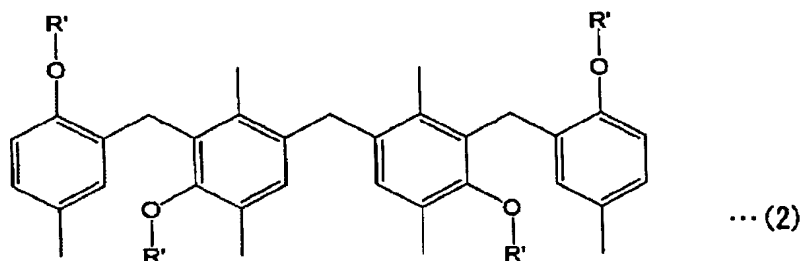
[0070] また、前記(c-1-1)の中では、下記(1)、(2)で表されるものが好ましい。

[0071] [化14]



(式中、 R' は酸解離性溶解抑制基である。)

[0072] [化15]



(式中、 R' は酸解離性溶解抑制基である。)

[0073] 前記一般式(1)、(2)において、 R' としては、上記の酸解離性溶解抑制基を挙げることができ、例えば第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、第3級アルキル基、環状エーテル基、アルコキシアルキル基および1-アルキルシクロアルキル基から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

また、酸解離性溶解抑制基が、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、1-メチルシクロヘキシル基および1-エチルシクロヘキシル基から選択される少なくとも1種であると好ましい。

また、酸解離性溶解抑制基がtert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、1-メチルシクロヘキシル基および1-エチルシクロヘキシル基から選択される少なくとも1種であると好ましい。

中でも第3級アルコキシカルボニルメチル基が好ましく、その中ではtert-ブチルオキシカルボニルメチル基が好ましい。

前記一般式(1)、(2)のうちでは、一般式(1)で表されるものが好ましく、その中でもR'が全てtert-ブチルオキシカルボニルメチル基のものが最も好ましい。

- [0074] (C)成分の配合割合は、(A)成分100質量部に対し、0.1〜20質量部、好ましくは0.5〜10質量部である。下限値以上とすることにより現像欠陥低減の効果が得られる。上限値以下とすることによりコストの点で有利である。

(c-1)成分の低分子量体を用いる場合は、(A)成分100質量部に対し、0.5〜10質量部で用いると高解像性で耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンが得られ好ましい。

- [0075] 本発明のポジ型レジスト組成物は、従来のKrF用ポジ型レジスト組成物と同様に、レジストパターンの形成に用いることができる。

プレバークにおける加熱温度および露光後加熱(PEB)における加熱温度は、一般に90℃以上でよいが、矩形性の良好なレジストパターンを形成するためには、特にそれぞれ90〜120℃、好ましくは90〜110℃が好ましい。また、この温度範囲とすることにより、マイクロブリッジの発生も効果的に抑制することができる。

- [0076] 本発明のポジ型レジスト組成物の具体例1により、高解像性で、矩形性の良好なレジストパターンが得られる。

また、本発明のポジ型レジスト組成物の具体例1により、マイクロブリッジ等の現像欠陥を低減させることもできる。

本発明のポジ型レジスト組成物の具体例2は、解像性を維持しつつレジストパターンの現像欠陥を低減させることができる。その結果、解像性以外のレジストパターン断面形状、焦点深度幅等の特性も向上させることができる。

さらに、本発明においては、共重合体(A1)における水酸基の保護割合が、従来のPHS樹脂における水酸基の保護割合よりも低い保護率で、アルカリ現像液に対する十分な不溶性が得られる。

- [0077] ここで、本発明における解像性能の向上効果、矩形性の向上効果は、例えば、現像工程を経て得られたレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)によりレジストパ

ターンを観察して確認することができる。

また、本発明における現像欠陥の抑制効果は、例えば、上記SEM又は現像欠陥検査装置にてレジストパターンを観察して、マイクロブリッジの有無およびその他の欠陥の有無を調べることによって確認することができる。

- [0078] また、本発明のポジ型レジスト組成物は、後述するサーマルフロー処理を有するパターン形成方法にも好適に用いることができ、良好なフローレートが得られる。特に、本発明のポジ型レジスト組成物は、レジスト組成物の保存安定性に悪影響を与え得る架橋剤成分((E)成分)を含まない組成でも、サーマルフロー処理を有するパターン形成方法によって、良好な微細レジストパターンを形成することができる。これは、加熱により、共重合体(A1)の構成単位(a1)と構成単位(a2)との間に架橋反応が生じるためと推測される。なお、所望に応じ、(E)成分を含有させることもできる。

また、サーマルフロー処理前の現像工程において、上記したように、解像性能および矩形性が高く、現像欠陥が防止されたレジストパターンを形成することができるので、これにサーマルフロー処理を施して得られる狭小化レジストパターンにおいても、高解像性能および高矩形性が達成され、さらに現像欠陥の低減も達成される。

[0079] <<レジストパターン形成方法>>

次に、本発明のレジストパターン形成方法について説明する。

まずシリコンウェーハ等の基板上に、上記本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベークを行う。次いで、露光装置などを用い、ポジ型レジスト組成物の塗膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行った後、PEB(露光後加熱)を行う。続いて、アルカリ現像液を用いて現像処理した後、リンス処理を行って、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流し、乾燥させる。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するポジ型レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

露光は、好ましくはKrFエキシマレーザーを用いて行うが、電子線レジストやEUV(極端紫外光)等にも有用である。

なお、基板とレジスト組成物の塗膜との間に、有機系または無機系の反射防止膜を

設けることもできる。

[0080] <サーマルフロー処理>

本発明のレジストパターン形成方法においては、好ましくは、上述のようにして形成されたレジストパターンにサーマルフロー処理を施してレジストパターンを狭小化する。以下、サーマルフロー処理について説明する。

サーマルフロー処理は、レジストパターンを1回以上、加熱することによって行われる。加熱の回数を多くした方が、単位温度当たりのレジストパターンサイズの変化量(以下、フローレートということもある)が小さくなるので好ましいが、工程数が増え、処理に要する時間が長くなって、スループットが悪化するというマイナスもある。

ここで、サーマルフロー処理におけるフローレートが小さい方が、狭小化されたレジストパターンにおける、ウェーハ上のパターン寸法の面内均一性が高く、レジストパターンの断面形状も優れたものとなる。レジスト膜厚が1000nm以下であれば、膜厚によるフローレートへの影響はほとんど無い。

[0081] サーマルフロー処理における加熱温度は100〜200℃、好ましくは110〜180℃の範囲から、レジストパターンの組成に応じて選択される。加熱を2回以上行う場合、第2回目以降の加熱は、第1回目の加熱と同じ温度またはそれ以上の温度で行う。

加熱時間は、スループットに支障がなく、所望のレジストパターンサイズが得られる範囲であればよく、特に制限されないが、通常は、各回の加熱を30〜270秒間の範囲内とするのが好ましく、より好ましくは60〜120秒間の範囲内とする。

[0082] サーマルフロー処理を有するレジストパターン形成方法は、通常の方法では形成が困難である、微細なレジストホールパターンの形成に好適に用いられる。

本発明のレジストパターン形成方法は、特に、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて行うので、架橋剤成分を含まない組成でも、また前記架橋剤成分(E)を含有する組成でも、良好なフローレートが得られる。したがって、解像性能が高く、レジストパターンの矩形性が良好で、現像欠陥が防止されており、しかもパターン寸法の面内均一性が高い狭小化レジストパターンが得られる。

実施例

[0083] 以下、本発明を、実施例を示して詳しく説明する。

実施例1

まず(A)成分を用意した。すなわち、p-ヒドロキシスチレンと、前記一般式(IIa)においてRがメチル基であるアダマンタノールメタクリレートとの共重合体(モル比80:20、質量平均分子量(Mw)は8000、分散度(Mw/Mn)は1.78)とエチルビニルエーテルを、酸触媒下で公知の手法により反応させて、前記共重合体の水酸基を1-エトキシエチル基で保護した樹脂X(Mw=10000、Mw/Mn=1.7)を(A)成分として使用した。

この樹脂Xを¹H-NMRで分析した結果、p-ヒドロキシスチレンとアダマンタノールの合計水酸基の数に対する1-エトキシエトキシ基の数は18%であった。これより、水酸基の保護割合が18モル%であると認められた。

[0084] この(A)成分100質量部と、(B)成分として、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5.0質量部、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン6.0質量部、およびトリフェニルスルホニムトリフルオロメタンスルホネート2.0質量部と、(D)成分として、トリエタノールアミン0.15質量部、およびトリイソプロピルアミン0.15質量部を、PGMEAとELの混合溶剤(PGMEA:ELの質量比が6:4)に500質量部に溶解させてポジ型レジスト組成物を得た。

[0085] 一方、8インチのシリコンウェーハ上に有機反射防止膜(ブリューワーサイエンス社製、商品名DUV-44)を205℃で加熱して膜厚65nmに形成した基板を用意した。

上記で得られたポジ型レジスト組成物を、基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃、90秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚410nmのレジスト層を形成した。

ついで、KrFスキャナー(波長λ248nm)S203B(Nikon社製、NA(開口数)=0.68, 2/3輪帯照明)により、KrFエキシマレーザー(248nm)を、縮小投影露光に用いられるマスクである、通常のクロムレチクルを介して選択的に照射した。

そして、110℃、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後15秒間、純水を用いて水リンスした。振り切り乾燥を行った後、100℃で60秒間加熱して乾燥させ

てレジストパターンを形成した。

[0086] このようにして口径140nmのレジストホールパターンが形成された。また、そのレジストパターンを形成した基板を、日立社製の走査型電子顕微鏡(測長SEM、S-9200)により観察したところ、レジストパターンの断面形状は、矩形性が高く、良好なものであった。

また、該基板を、KLAテンコール社製の表面欠陥観察装置KLA2132により観察したところ、表面欠陥(ディフェクト)の数はわずか10個以下であり、現像欠陥が有効に防止されていることが認められた。

未露光部の純水接触角(静的接触角、以下同様。)を測定したところ、59度であり良好な親水性を有していた。

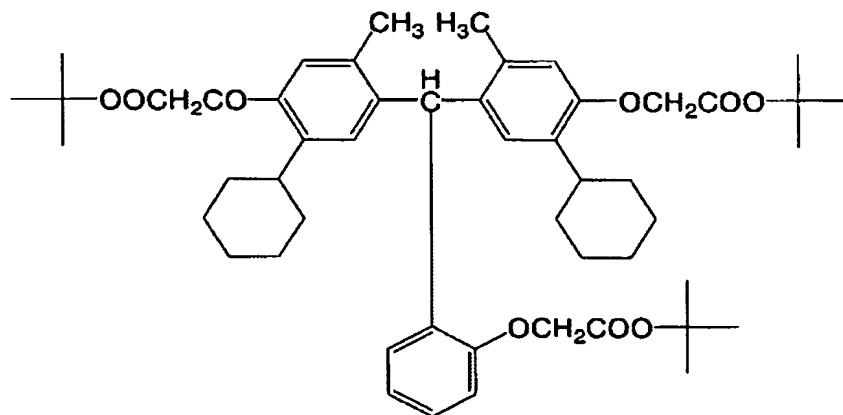
口径140nmのレジストホールパターンの焦点深度は0.6 μm であった。

また、同様に形成したラインアンドスペース1:1のレジストパターンを観察したところ、線幅120nmでも優れた解像性能が得られることが認められた。

[0087] 実施例2

実施例1において、(B)成分として、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン4.0質量部、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン1.0質量部、およびトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート4.0質量部を用い、(D)成分として、トリエタノールアミン0.3質量部、およびトリイソプロパノールアミン0.3質量部を用い、さらに、下記式(VI)で表される溶解抑制剤2質量部を加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を得た。

[0088] [化16]



... (VI)

[0089] 一方、8インチのシリコンウェーハ上に有機反射防止膜(ブリューワーサイエンス社製、商品名DUV-44)を225℃で60秒間加熱して膜厚65nmに形成した基板を用意した。

上記で得られたポジ型レジスト組成物を、基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚287nmのレジスト層を形成した。

ついで、KrFスキャナー(波長 λ 248nm)NSR-S203B(Nikon社製、NA(開口数)=0.68, 2/3輪帯照明)により、KrFエキシマレーザー(248nm)を、8%ハーフトーンレチクルを介して選択的に照射した。

さらに、110℃、60秒間の条件で露光後加熱(PEB)処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後15秒間の純水リンスを行い、振り切り乾燥を行った後、100℃で60秒間加熱してレジストパターンを形成した。

[0090] 日立社製の走査型電子顕微鏡(測長SEM、S-9200)にてレジスト特性を確認した結果、パターンサイズ120nmのラインアンドスペースパターンが形成されており、その形状は、矩形性の高いものであり、焦点深度幅は0.3 μ mであった。また、現像欠陥を測定したところ5個以下であった。

[0091] 参考例1

(B)成分として、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5.0質量部、を用いた以外は実施例2と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、該ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成した。

その結果、パターンサイズ130nmのラインアンドスペースパターンが形成されており、トップ部の形状が丸くなっており、矩形性の低いものであった。

なお、本参考例1は、第2の実施の態様における実施例に相当するが、実施例1、2との比較のために挙げたものである。

[0092] 参考例2

(B)成分として、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート5.0質量

部を用いた以外は実施例2と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、該ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成した。

その結果、パターンサイズ150nmのラインアンドスペースパターンが形成されており、その形状は、T-TOP形状となっており、矩形性の低いものであった。

なお、本参考例2は、第2の実施の態様における実施例に相当するが、実施例1、2との比較のために挙げたものである。

[0093] 実施例3

実施例1において同様のポジ型レジスト組成物を用意した。

実施例1で用いたのと同じ反射防止膜付基板上に、実施例1で用いたのと同じポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃、90秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚410nmのレジスト層を形成した。

ついで、実施例1で用いたのと同じKrFスキャナーにより、KrFエキシマレーザー(248nm)を、6%ハーフトーンレチクル(口径150nmのホールパターン)を介して選択的に照射した。

そして、110℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに実施例1と同様にして現像、水リンス、および乾燥を順に行ってレジストパターンを形成した。

このようにして口径150nmのレジストホールパターンが形成された。また、そのレジストパターンを形成した基板を、実施例1と同様にして観察したところ、レジストパターンの形状は矩形性が高かった。また、表面欠陥(ディフェクト)の数はわずか10個以下であった。さらに、口径150nmのレジストホールパターンの焦点深度は0.6 μm であった。

なお、レジストホールパターンの口径の測定は、測長SEMを用いて行った。

[0094] 続いて、上記レジストホールパターンが形成された基板に対して、ホットプレートを用いて所定条件で加熱するサーマルフロー処理行って、狭小化されたレジストホールパターンを得た。

サーマルフロー処理における加熱条件を変化させながら、得られたレジストホールパターンの寸法を測定し、これによりフローレートを求めた。すなわち、上記のようにして口径150nmのレジストホールパターンが形成された基板を5枚用意し、それぞれ

に対して、140℃、145℃、150℃、155℃、160℃の各温度で90秒間加熱した。いずれの温度においても、加熱によりレジストホールパターンの口径が狭小化して良好な形状の狭小化レジストホールパターンが得られるが、温度によって狭小化後の口径が異なる。そこで、温度を横軸とし、各温度におけるレジストパターンの寸法変化量(口径の変化量)を縦軸としたグラフを作成し、このグラフから狭小化後のレジストパターンの寸法(口径)が100nmとなるときの、単位温度変化量(℃)当たりのレジストパターン寸法変化量、すなわちフローレートを求めた。

狭小化後のレジストパターンの寸法(口径)は、140℃で147nm、145℃で140nm、150℃で128nm、155℃で100nm、160℃で80nmであり、口径100nmとなるときのフローレートは4.8nm/℃であった。

[0095] 以上の結果から明らかなように、本発明の第1の態様(aspect)ポジ型レジスト組成物を用いた実施例1〜3では、高解像性で、矩形性の良好なレジストパターンが得られた。また、現像欠陥も低減されていた。

また、本発明のポジ型レジスト組成物をサーマルフロー処理を有するパターン形成方法に用いた実施例3では、良好なフローレートが得られた。

[0096] 実施例4

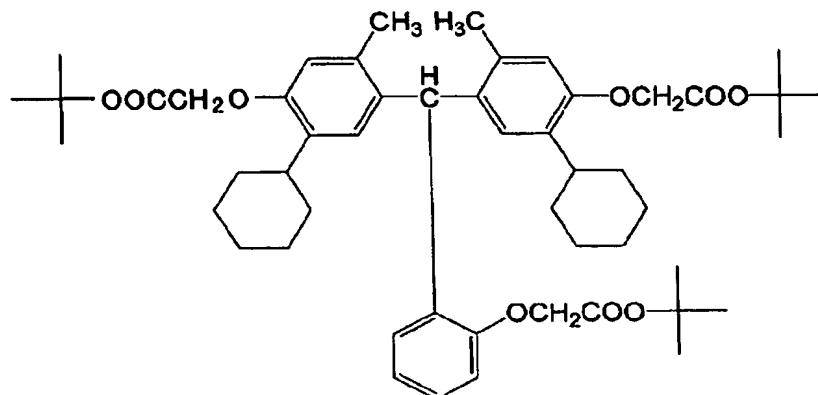
まず(A)成分を用意した。すなわち、p-ヒドロキシスチレンと、前記一般式(IIa)においてRがメチル基であるアダマンタノールメタクリレートとの共重合体(モル比80:20、質量平均分子量(Mw)は8000、分散度(Mw/Mn)は1.78)とエチルビニルエーテルを、酸触媒下で公知の手法により反応させて、前記共重合体の水酸基を1-エトキシエチル基で保護した樹脂X(Mw=10000、Mw/Mn=約1.7)を(A)成分として使用した。

この樹脂Xを¹H-NMRで分析した結果、p-ヒドロキシスチレンとアダマンタノールの合計水酸基の数に対する1-エトキシエチル基の数は20%であった。これより、水酸基の保護割合が20モル%であると認められた。

[0097] この(A)成分100質量部と、(B)成分として、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン4.0質量部、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン1.0質量部、およびトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート4.0質量部を用

い、下記化学式で表される(C)成分2質量部を用い、

[0098] [化17]



[0099] (D)成分として、トリエタノールアミン0.3質量部、およびトリイソプロパノールアミン0.3質量部を用い、これらをPGMEAとELの混合溶剤(PGMEA:ELの質量比が6:4)500質量部に溶解させてポジ型レジスト組成物を得た。

[0100] 一方、8インチのシリコンウェーハ上に、有機反射防止膜材料(ブリューワーサイエンス社製、商品名DUV-44)を塗布し、225℃、60秒で加熱することにより、膜厚65nmの反射防止膜を形成した基板を用意した。

上記で得られたポジ型レジスト組成物を、基板の上記反射防止膜上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚287nmのレジスト層を形成した。

ついで、KrFスキャナー(波長λ248nm)NSR-S203B(Nikon社製、NA(開口数)=0.68, 2/3輪帯照明)により、KrFエキシマレーザー(248nm)を、8%ハーフトーンレチクルを介して上記レジスト層に選択的に照射した。

そして、得られたレジスト層を110℃、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後15秒間、純水を用いて水リンスした。振り切り乾燥を行った後、100℃で60秒間加熱して乾燥させてレジストパターンを形成した。

[0101] このようにしてレジストパターンを形成した基板を、日立社製の走査型電子顕微鏡(測長SEM、S-9200)により観察したところ、120nmのラインアンドスペースが解像

していた。また、現像残渣等の現像欠陥はなかった。

[0102] 参考例3

(C)成分を配合しなかった以外は実施例4と同様にして実験を行い、評価したところ、130nmのラインアンドスペースが解像していた。しかしながら、レジストパターンには現像残渣が生じており、特にラインとスペースとの境界に細かい凹凸状の現像欠陥が確認された。

なお、本参考例3は、第1の実施の態様における実施例に相当するが、実施例4との比較のために挙げたものである。

[0103] 上記実施例4、参考例3の結果より、(C)成分を配合することにより現像残渣等の現像欠陥を抑制できることが確認できた。

請求の範囲

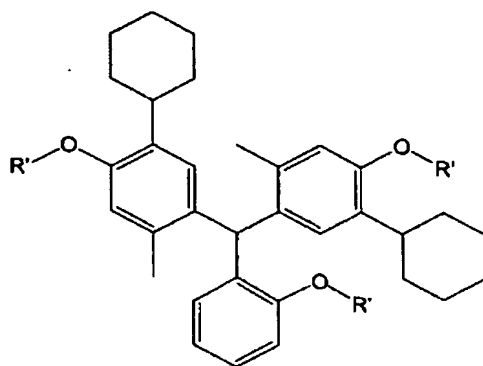
- [1] 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物において、
- 前記樹脂成分(A)が、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位(a1)、およびアルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位(a2)を含み、前記構成単位(a1)の水酸基および前記構成単位(a2)のアルコール性水酸基のうちの一部が前記酸解離性溶解抑制基で保護された共重合体(A1)であり、
- 前記酸発生剤成分(B)が、ジアゾメタン系酸発生剤とオニウム塩系酸発生剤とを含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。
- [2] 前記共重合体(A1)の、前記構成単位(a1)の水酸基と前記構成単位(a2)のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下が前記酸解離性溶解抑制基により保護されており、かつ前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の前記共重合体(A1)の質量平均分子量が2000以上8500以下である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。
- [3] 前記共重合体(A1)中、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の前記構成単位(a1)と前記構成単位(a2)とのモル比が85:15〜70:30である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [4] 前記構成単位(a2)が、アルコール性水酸基を有する脂肪族多環式基含有(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [5] 前記構成単位(a2)が、アルコール性水酸基を有するアダマンチル基含有(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。
- [6] 前記酸解離性溶解抑制基が、1-低級アルコキシアルキル基である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [7] 前記共重合体(A1)が、さらにスチレンから誘導される第3の構成単位(a3)を含む

請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

- [8] 前記共重合体(A1)の、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の分散度(Mw/Mn比)が2.0以下である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [9] さらに含窒素有機化合物を含む請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [10] 基板上に設けたポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、現像処理を施して形成したレジストパターンにサーマルフロー処理を施して前記レジストパターンを狭小化させるレジストパターン形成方法において、前記ポジ型レジスト膜の形成に用いられる請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [11] 基板上に、請求項1に記載のポジ型レジスト組成物を用いてポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、現像処理を施してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。
- [12] 前記現像処理を施して形成したレジストパターンにサーマルフロー処理を施して前記レジストパターンを狭小化させる請求項11記載のレジストパターン形成方法。
- [13] 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物において、
前記樹脂成分(A)が、ヒドロキシスチレンから誘導される第1の構成単位(a1)、およびアルコール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される第2の構成単位(a2)を含み、前記構成単位(a1)の水酸基および前記構成単位(a2)のアルコール性水酸基のうちの一部が前記酸解離性溶解抑制基で保護された共重合体(A1)であり、
さらに、(C)少なくとも一つの酸解離性溶解抑制基を有し(B)成分から発生した酸の作用により該溶解抑制基が解離し有機カルボン酸を発生し得る化合物を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。
- [14] 前記(C)成分が、質量平均分子量が200〜1000であって、置換または未置換のベンゼン核を1〜6個を有するフェノール誘導体である請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。
- [15] 前記(C)成分が、下記一般式(1)で表される化合物である、請求項14に記載のポ

ジ型レジスト組成物。

[化1]



... (1)

(式中、R'は酸解離性溶解抑制基である。)

- [16] 前記一般式(1)において、R'がtert-ブチルオキシカルボニルメチル基であることを特徴とする請求項15に記載のポジ型レジスト組成物。
- [17] 前記共重合体(A1)の、前記構成単位(a1)の水酸基と前記構成単位(a2)のアルコール性水酸基との合計の10モル%以上25モル%以下が前記酸解離性溶解抑制基により保護されており、かつ前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の質量平均分子量が2000以上8500以下である請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。
- [18] 前記共重合体(A1)中、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の前記構成単位(a1)と前記構成単位(a2)とのモル比が85:15〜70:30である請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。
- [19] 前記構成単位(a2)が、アルコール性水酸基を有する脂肪族多環式基含有(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。
- [20] 前記構成単位(a2)が、アルコール性水酸基を有するアダマンチル基含有(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である請求項19に記載のポジ型レジスト組成物。
- [21] 前記共重合体(A1)の酸解離性溶解抑制基が、1-低級アルコキシアルキル基である請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。
- [22] 前記共重合体(A1)の、前記酸解離性溶解抑制基で保護する前の分散度(Mw/

Mn比)が2.0以下である請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。

- [23] さらに含窒素有機化合物(D)を含む請求項13に記載のポジ型レジスト組成物。
- [24] 基板上に、請求項13に記載のポジ型レジスト組成物を用いてポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、現像処理を施してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。
- [25] 前記現像処理を施して形成したレジストパターンにサーマルフロー処理を施して前記レジストパターンを狭小化させる請求項24に記載のレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, G03F7/004, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/73512 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), Full text & US 2003/0113661 A & JP 2001-272782 A	1-25
Y	WO 00/46640 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 August, 2000 (10.08.00), Full text & US 6627381 A & JP 2000-227658 A	1-25
Y	JP 2003-50461 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims 5, 6; Par. No. [0035] & EP 1400853 A1 & WO 03/003121 A1	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 December, 2004 (14.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013633

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-142119 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Claim 8; Par. No. [0142] & EP 1099983 A1	1-12, 25
Y	JP 10-207066 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 August, 1998 (07.08.98), Claim 5; Par. No. [0137] & US 5942367 A	1-12
Y	JP 2001-228633 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Claim 2; Par. Nos. [0047] to [0055] (Family: none)	1-25
Y	JP 2001-272781 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Claims 1, 2; Par. No. [0040] (Family: none)	1-12
P, X P, Y	WO 2004/059392 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; examples 1 to 3	1-12 13-25
Y	JP 2000-86584 A (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0006], [0042] (Family: none)	13-25
Y	JP 2002-55452 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 20 February, 2002 (20.02.02), Claim 1; Par. Nos. [0033] to [0043], [0073] & US 2002/0025495 A1	13-25
Y	JP 10-306120 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Claim 8; Par. Nos. [0065] to [0068] & US 6048661 A	13-25
Y	JP 2001-274062 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text & US 6511794 B1	12, 25
Y	JP 11-119443 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 30 April, 1999 (30.04.99), Full text (Family: none)	12, 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013633

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013633

1. Continuation of (Box No.III; Observations where unity of invention is lacking (continuation of item 3 of first sheet))

A matter common to claim 1 and claim 13 is a positive resist composition comprising the ingredient (A1) and an acid generator ingredient.

However, a search revealed that this composition is not novel because it is disclosed in documents WO 01/73512 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), full text and WO 00/46640 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 August, 2000 (10.08.00), full text.

Since the positive resist composition comprising the ingredient (A1) and an acid generator ingredient is within the scope of the prior art as shown above, this common matter is not considered to be a special technical feature in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Consequently, there is no matter common among all of claims 1-25. Any other matter common among all the claims is not considered to be a special technical feature in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. No technical relationship in the meaning of Rule 13.1 of the Regulations under the PCT can hence be found among these different inventions.

It is hence considered that there are two groups of inventions, i.e., claims 1-12 and claims 13-25.

2. With respect to scope of international search

The resin described as the only example of the ingredient (A1) is a resin obtained by protecting a copolymer of p-hydroxystyrene and an adamantanol methacrylate represented by the general formula (IIa), the former/latter molar ratio being 80:20, with 1-ethoxyethyl groups, the copolymer having a weight-average molecular weight (Mw) of 8,000 and a dispersity ratio (Mw/Mn) of 1.78.

Claims 1-25 lack sufficient support with respect to the resin ingredient described therein.

In the international search report, the limitation in claim 5, i.e., that the structural units (a2) are units of an adamantly-containing (meth)acrylic ester having an alcoholic hydroxy group, was regarded as an essential limitation in making an international search in order to form an adequate judgment.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F7/039, G03F 7/004, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F7/004- 7/18, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 01/73512 A1 (住友化学工業株式会社) 200 1. 10. 04, 全文 &US 2003/0113661 A &JP2001-272 782 A	1-25
Y	WO 00/46640 A1 (住友化学工業株式会社) 200 0. 08. 10, 全文 &US 6627381 A &JP 2000-227658 A	1-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C. (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-50461 A (東京応化工業株式会社) 2003.02.21, 請求項5, 6, [0035] & EP 140085 3 A1 & WO 03/003121 A1	1-12
Y	JP 2001-142119 A (信越化学工業株式会社) 2001.05.25, 請求項8, [0142] & EP 1099983 A1	1-12, 25
Y	JP 10-207066 A (信越化学工業株式会社) 1998.08.07, 請求項5, [0137] & US 5942367 A	1-12
Y	JP 2001-228633 A (松下電器産業株式会社) 2001.08.24, 請求項2, [0047]-[0055] (ファミリーなし)	1-25
Y	JP 2001-272781 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.10.05, 請求項1, 2, [0040] (ファミリーなし)	1-12
PX PY	WO 2004/059392 A1 (東京応化工業株式会社) 2004.07.15, 請求の範囲、実施例1-3	1-12 13-25
Y	JP 2000-86584 A (本州化学工業株式会社) 2000.03.28, 請求項1, [0001], [0006], [0042] (ファミリーなし)	13-25
Y	JP 2002-55452 A (東京応化工業株式会社) 2002.02.20, 請求項1, [0033]-[0043], [0073] & US 2002/0025495 A1	13-25
Y	JP 10-306120 A (信越化学工業株式会社) 1998.11.17, 請求項8, [0065]-[0068] & US 6048661 A	13-25
Y	JP 2001-274062 A (沖電気工業株式会社) 200 1.10.05, 全文 & US 6511794 B1	12, 25
Y	JP 11-119443 A (沖電気工業株式会社) 1999. 04.30, 全文 (ファミリーなし)	12, 25

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

1. (第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き))の続き
請求の範囲1に係る発明と請求の範囲13に係る発明の共通の事項は、成分A1と酸発生剤分を有するポジ型レジスト組成物である。

しかしながら、調査の結果、この組成物は、文献WO 01/73512 A1(住友化学工業株式会社) 2001.10.04, 全文、WO 00/46640 A1(住友化学工業株式会社) 2000.08.10, 全文 に関示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、成分A1と酸発生剤分を有するポジ型レジスト組成物は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1-25に係る発明全てに共通の事項はない。PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は、すべての請求の範囲には存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.1の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1-12と請求の範囲13-25に係る発明の2つの発明群が存在する。

2. 国際調査の範囲について

(A1)成分として、具体的には、p-ヒドロキシスチレンと、一般式(IIa)で表されるアダマンタノールメタクリレートとのモル比80:20の共重合体を、1-エトキシエチル基で保護した樹脂であって、共重合体のその質量平均分子量(Mw)が8000、分散度(Mw/Mn)が、それぞれ、1.78である共重合体が記載されているのみである。

請求項1-25は、その請求の範囲に記載された樹脂成分に対し、十分な裏付けを有しない。

国際調査報告においては、的確な判断を行うため、請求の範囲5の要件、つまり、構成単位(a2)が、アルコール性水酸基を有するアダマンチル基含有(メタ)アクリル酸エステルであることを必須の要件と見なして、国際調査を行った。